

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 05 May 2000 (05.05.00)	
International application No. PCT/JP99/05226	Applicant's or agent's file reference NTK99-1193
International filing date (day/month/year) 24 September 1999 (24.09.99)	Priority date (day/month/year) 25 September 1998 (25.09.98)
Applicant YATAGAI, Atsushi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
17 April 2000 (17.04.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

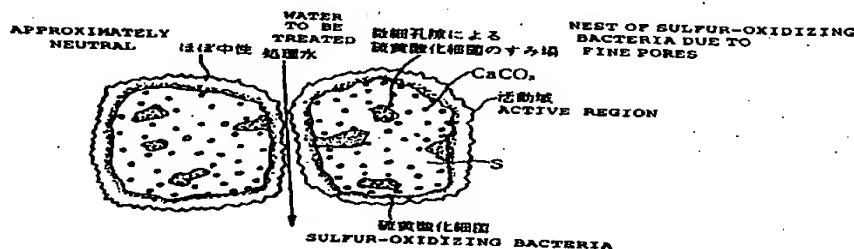
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Diana Nissen
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



(51) 国際特許分類 C02F 3/34, 3/10	A1	(11) 国際公開番号 WO00/18694 (43) 国際公開日 2000年4月6日(06.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05226 (22) 国際出願日 1999年9月24日(24.09.99) (30) 優先権データ 特願平10/271920 1998年9月25日(25.09.98) 特願平11/226206 1999年8月10日(10.08.99) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ニッチツ(NITCHITSU CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0011 東京都千代田区内幸町一丁目3番6号 新日比谷ビル Tokyo, (JP) 新日鐵化学株式会社 (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒104-0031 東京都品川区西五反田七丁目21番11号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 谷田貝敦(YATAGAI, Atsushi)(JP/JP) 郡司知訓(GUNJI, Tomomichi)(JP/JP) 〒369-1802 埼玉県秩父郡荒川村上田野351-1 株式会社 ニッチツ 粉体技術研究所内 Saitama, (JP) 増島 博(MASUJIMA, Hiroshi)(JP/JP) 〒336-0032 埼玉県浦和市四谷2丁目6-25-606 Saitama, (JP)	矢部琢磨(YABE, Takuma)(JP/JP) 〒362-0067 埼玉県上尾市中分3-110 Saitama, (JP) 大石 徹(OISHI, Toru)(JP/JP) 〒292-0836 千葉県木更津市新港15番1 新日鐵化学株式会社 総合研究所内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 成瀬勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.) 〒105-0003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 呉ビル5階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: DENITRIFYING COMPOSITION FOR REMOVING NITRATE NITROGEN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物及びその製造方法



(57) Abstract

A denitrifying composition which is a material for use in decomposing the nitrate nitrogen contained in wastewater with the aid of sulfur-oxidizing bacteria for which sulfur and carbonates are nutrients, characterized by comprising calcium carbonate particles dispersed in sulfur. The composition preferably comprises 10 parts by weight of sulfur and, coexistent therewith, 10 to 15 parts by weight of calcium carbonate and 1 to 3 parts by weight of a microporous substance. The composition is obtained by heating a calcium carbonate powder together with sulfur to melt the sulfur, dispersing the calcium carbonate particles in the liquid sulfur, and rapidly cooling the mixture to solidify it. Stable denitrification is possible with this composition even without incorporation of any other ingredient because the composition contains both of a nutrient and an alkali source.

この発明は、排水中の硝酸性窒素を硫黄と炭酸塩を栄養源とする硫黄酸化細菌により分解するために使用される材料であって、炭酸カルシウムの粒子が硫黄中に分散されてなることを特徴とする脱窒用組成物である。好ましくは、硫黄 10 重量部に対し、炭酸カルシウムを 10～15 重量部と微細孔隙を有する物質を 1～3 重量部共存させた脱窒用組成物である。この脱窒用組成物は、炭酸カルシウムの粉末と硫黄を加熱溶融して液状の硫黄中に炭酸カルシウムの粉末を分散させ、これを急冷固化することにより得られる。この脱窒用組成物は、栄養源、アルカリ源を同時に含むため、特に他の成分を加えなくても安定して脱窒をすることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物及びその製造方法

(技術分野)

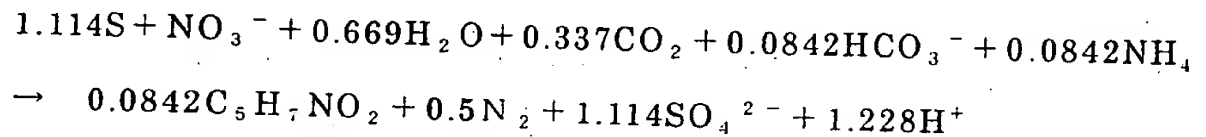
本発明は、微生物により硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物及びその製造方法に関するものである。この脱窒用組成物は、水質浄化又は微生物培養液の基質等として用いられる。

(背景技術)

水質を浄化するための硝酸性窒素除去技術のうち、例えば、メタノールや汚泥中の有機炭素源を水素供与体として従属栄養性脱窒を行わせる方法は従来から知られている。この方法は目的微生物以外の分解系の影響を受け、基質当たりの脱窒効率は低い、比較的簡単に硝酸性窒素を脱窒させることができるので、脱窒処理に用いたメタノールや汚泥を外界に排出しないよう厳しく管理された処理設備において実施される。即ち、単一の脱窒槽に被処理水を通水するだけでは脱窒操作を完了させることができず、多くの処理過程や処理槽・設備が必要となる。

従って、窒素成分の大部分が無機態の硝酸性窒素であり、近年、その濃度について問題提起されつつある耕地の暗渠排水等には適用させることが困難であった。また、処理流量及び含有される硝酸性窒素に合わせて脱窒基質を的確に注入しなければ新たな水質汚染を発生させてしまうことから、このような従属栄養性脱窒の実施には、下水処理場のような設備や常時行き届いた管理が要求される。

これに対し、硫黄や硫黄化合物を用いた独立栄養性脱窒では硫黄酸化細菌による脱窒に限定されるため、基質当たりの脱窒効率が高く、しかも反応産物である硫酸イオンは水質環境の制限因子ではないので、処理水中に1%以下の含有率であれば、カルシウム化合物によるpH調整を行うことにより処理水をそのまま放流できる利点がある。硫黄酸化細菌としては、チオバチルス・デニトリフィカンス (*Thiobacillus denitrificans*) 等が知られている。そして、次のような反応式が知られている。



この硫黄や硫黄化合物を用いた独立栄養性脱窒の方法として、例えば特公昭 62-56798 号公報、特公昭 63-45274 号公報、特公昭 60-3876 号公報、特公平 01-31958 号公報、特公平 04-9119 号公報、特開平 04-74598 号公報、特開平 04-151000 号公報、特開平 04-197498 号公報、特開平 06-182393 号公報記載の各方法が提案されている。

このうち、特公昭 62-56798 号公報及び特公昭 63-45274 号公報記載の方法は、様々な種類の窒素化合物や硫黄化合物を含有する排水の処理方法として発明されたものであり、各々 pH3 以下での前処理や、種汚泥として硫黄酸化細菌群を優占種とした活性汚泥を育成するなどの段階を必要としており、硝酸性窒素を主な脱窒対象とした場合には効率の良い方法とはいえない。

また、特公昭 60-3876 号公報記載の方法や、特公平 01-31958 号公報記載の方法も硝酸性窒素を対象とした脱窒方法に限定したものではないが、硝化工程後の脱窒工程では何れも硫黄酸化細菌による脱窒を行っている。しかし、硫黄成分を処理対象の硝酸性窒素量に合わせて添加しなければな

らなかつたり、脱窒により発生した微細な窒素ガスを放出できずに別途曝気槽を必要とする等から、効率の良い独立栄養性脱窒は行えない。

ところで、特公平 04-9119 号公報記載の脱窒方法では、炭酸カルシウムから成る大理石と、硫黄粒子を用いた排水中の窒素、燐酸の同時除去方法について開示されているが、大理石粒と硫黄粒は同一工程内で用いられず、しかも基本的には好気-嫌気活性汚泥処理であるため、硫黄のみを脱窒基質とした独立栄養性脱窒とは異なり汚泥の管理が必要であつて硝酸性窒素の直接脱窒を行うには非効率である。

更に、特開平 04-74598 号公報記載の方法は、基本的には嫌気-好気活性汚泥法の処理であるが、炭酸水素ナトリウム又は炭酸カルシウムを炭素源として導入しているため、上述した各方法よりは硝酸性窒素除去機能が安定的に発現される方法となっている。然し、硫黄源が硫化鉄鉱であるために、脱窒効率は低く、また、この方法もいくつもの処理槽を要する活性汚泥法の域を出ないものであり、硝酸性窒素直接脱窒を行うには非効率である。

特開平 04-151000 号公報記載の方法では、炭素源として炭酸水素ナトリウム又は炭酸カルシウムを補給し、チオ硫酸塩を硫黄源、電子供与体とする硫黄酸化細菌による独立栄養性脱窒について開示しているが、チオ硫酸塩を処理対象の硝酸性窒素量に見合った量注入しなければならず、やはり硝酸性窒素の直接脱窒を行うには非効率である。

特開平 04-197498 号公報記載の方法は浄水前処理の方法として硫黄酸化細菌による独立栄養性脱窒について開示しているが、この場合も原水に含まれる脱窒対象量に見合った量の亜硫酸ナトリウムを添加しなければ著しく効率は低下し、硝酸性窒素の直接脱窒に簡便に適用させることはでき

ない。

これまで述べてきた方法は何れも硝酸性窒素の直接脱窒を目的としたものではなく、大半は活性汚泥法の域を出ないもので脱窒という観点からすると非効率であるが、特開平 06-182393 号公報記載の方法は、硝酸性窒素を硫黄酸化細菌により効率よく脱窒できる。

ところが、該方法では硫黄酸化細菌に対し、反応性の良い硫黄粉粒体を用いるために、硫黄粉粒体で充填層を形成した流動床式反応槽を設備し、硝酸性窒素等を含む原水を通水し脱窒処理を行うが、脱窒により硫黄粉粒及び粒体間に付着した窒素ガスを放出させるためには動力が必要であり、このガスを放出しないと脱窒効率の良い硫黄粉は気泡に包まれて以後の脱窒が出来なくなる。粒体間の気泡についても同様である。また、生成される硫酸酸性を別途矯正する必要のあること、原水を常時強制通水させないと強酸性となり脱窒が停止してしまうことなどが難点であり、例えば、広く暗渠排水処理に用いようとしても相応の設備コスト及びランニングコストがかかり、普遍的な導入が困難であるという問題がある。

それに加えて、上述した方法では硫黄と同程度重要な炭素源の供給や、硫黄酸化細菌の活性を維持し確実な脱窒を行うために、必要な pH 調整、即ち pH 値を 7 付近に保つことについては具体的に何ら対応されていない。

水処理学界において得られた最近の知見からも、硫黄酸化細菌による脱窒反応を順調に行わせるためには、以下の内容が重要であることが示唆されている。

それは、硫黄酸化細菌による脱窒反応を維持継続していくために、硫黄酸化細菌の増殖を促すことが不可欠であり、これには栄養源である硫黄の供給のほか、菌体合成に必要な炭素源を確実に供給すること、微生物活性

を維持するために pH 値を概ね 7 以上にしなければならないこと等の重要な知見である「(4-28) 硫黄脱窒法による実地下水からの硝酸性窒素除去、第 49 回全国水道研究発表会 平成 10 年 5 月、講演集 p238~239 (4. 浄水部門) : 社団法人日本水道協会」。しかし、pH 値はかならずしも 7 以上にする必要のないことは以下に述べる通りである。

これまで例示した通り、硝酸性窒素の安全な脱窒に最も効果的な方法は硫黄酸化細菌による独立栄養性脱窒であるが、従来はその効果を確実に発現させることは困難であった。

そこで、本発明は、微生物の必須炭素源の供給が必要とされず、反応前・反応後の系内のバランスに優れ、しかも水域への pH や化学物質の影響も少なく、安定した機能を発揮する微生物による硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、渇水時においても排水との接触が可能で常時高い脱窒率を維持できる脱窒用材料を提供することを目的とする。

また、本発明は、短時間に低コストで製造できる前記脱窒用組成物の製造方法を提供することを目的とする。

(発明の開示)

すなわち、本発明は、炭酸カルシウムの粒子が硫黄中に分散されてなることを特徴とする微生物により硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物である。また、本発明は、炭酸カルシウムと、陽イオン交換容量を有する物質又は微細孔隙を有する物質の粒子が硫黄中に分散されてなる脱窒用組成物である。更に、本発明は、前記脱窒用組成物と鉱物繊維を混合してなる脱窒用材料である。更に、本発明は、炭酸カルシウムの粉末と硫黄を加

熱溶解して液状の硫黄中に炭酸カルシウムの粉末を分散させ、これを急冷固化することを特徴とする脱窒用組成物の製造方法である。

本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質と硫黄とを主要組成として構成されている。また、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質と硫黄とを主要組成に、微細孔隙を有する物質を共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。そして、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質を 10～15 重量部と硫黄 10 重量部とを主要組成に、微細孔隙を有する物質を 1～3 重量部共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。更に、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質と硫黄とを主要組成に、微細孔隙を有する鉍産物及び／又はその加工物を共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。また、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質を 10～15 重量部と硫黄 10 重量部とを主要組成に、微細孔隙を有する鉍産物及び／又はその加工物を 1～3 重量部共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。更に、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質と硫黄とを主要組成に、微細孔隙を有する炭化物を共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。また、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質を 10～15 重量部と硫黄 10 重量部とを主要組成に、微細孔隙を有する炭化物を 1～3 重量部共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。更に、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質と硫黄とを主要組成に、微細孔隙を有する鉍産物及び／又はその加工物と微細孔隙を有する炭化物を共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。また、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムを主成分とする物質を 10～15 重量

部と硫黄 10 重量部とを主要組成に、微細孔隙を有する鉱産物及び／又はその加工物と微細孔隙を有する炭化物を 1～3 重量部共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。更に、本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウム 10～15 重量部と硫黄 10 重量部とを主成分に、珪藻土及び／又は初級燐炭を 1～3 重量部共存させた粒状物又は塊状物として構成されている。

本発明の脱窒用組成物は、硝酸性の窒素を脱窒する作用を有する硫酸酸化細菌に対する栄養素を含み、且つ脱窒する際に消費されるものである。ここで、硝酸性の窒素とは硝酸イオンの他、亜硝酸イオンを含む。

本発明の脱窒用組成物は、炭酸カルシウムと硫黄を必須の成分として含む。具体的には、本発明の脱窒用組成物には、炭酸カルシウム（炭酸カルシウムを主成分とする物質を含む。）と硫黄（硫黄を主成分とする物質を含む。）からなる組成物と、炭酸カルシウムと硫黄とを主要成分とし、これに更に、微細孔隙を有する物質を共存させた組成物とがある。

本発明の脱窒用組成物に含まれる炭酸カルシウム又は炭酸カルシウムを主成分とする物質としては、炭酸カルシウム、石灰岩粉末及び破砕物、貝類の殻粉末及び破砕物、貝化石粉末及び破砕物、ドロマイト粉末及び破砕物、サンゴ粉末及び破砕物などの 1 種又は 2 種以上が挙げられる。

本発明の脱窒用組成物の製造に用いるこの炭酸カルシウム又は炭酸カルシウムを主成分とする物質は、空気透過法による比表面積が $2000 \sim 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度、好ましくは $2500 \sim 4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度の粉末であることがよい。比表面積が大きすぎても、小さすぎても硫黄中への分散性が低下する。また、平均の粒度としては、1 mm 以下であることが分

散性の点で有利である。

本発明の脱窒用組成物に含まれる硫黄は、無定形の硫黄であることが好ましく、この無定形の硫黄は溶融した硫黄を急冷することにより得られる。本発明の脱窒用組成物の製造に用いる硫黄は、溶融され、急冷固化される得るものであれば制限はなく、例えば石油脱硫や石炭脱硫プラントの回収硫黄や、天然硫黄などが挙げられ、その形態は粉末、粒状等の固体硫黄でもよいし、溶融硫黄であってもよい。また、不純物を含むものであってもよい。

本発明の脱窒用組成物に含まれる微細孔隙を有する物質としては、硫黄酸化細菌が住み付くに適した細孔を有するものであればよいが、好ましくは鉱産物及びその加工物、炭化物等である。鉱産物及びその加工物としては、珪藻土、珪藻土焼成物、凝灰岩、坑火石、パーライト、真珠岩、有孔隙セラミック、レンガ、ALC、軽石、ポゾラン、シラス、シラスバルーン、膨張頁岩焼成物、アクパルジャイト、セピオライト、クリストバライト、セリサイト、酸性白土、イライトを用いることができる。炭化物としては、木炭のような炭素材料が挙げられ、例えば、木炭、ヤシガラ炭、粕殻燐炭、コークス、竹炭、活性炭等をを用いることができる。その他の微細孔隙を有する物質としては火山灰、土壌、フライアッシュ、セメント、コンクリート等を用いることができる。

本発明の脱窒用組成物の製造に用いる微細孔隙を有する物質の含有水分は、概ね 30% 以下であることが好ましく、また、粒度は長径 5mm 以下が望ましく、更に長径 1mm 以下の粒度に調整することが最も望ましい。しかし、粕殻燐炭や未固結のシラス、未固結の火山灰、未固結の土壌等については特に粒度調整をせずに使用することができる。

本発明の脱窒用組成物に含まれる微細孔隙を有する物質は、陽イオン交換性物質であることも有利である。このような陽イオン交換性物質としては、例えば天然ゼオライト、合成ゼオライト、ベントナイトなどが挙げられる。この陽イオン交換性物質で置換すると、排水中のアンモニア性窒素が吸着除去でき、また脱窒反応によって生成したカルシウムイオンがこれに吸着され、マイナスにチャージした微生物を脱窒用組成物中に保持することができる。なお、本発明の脱窒用組成物には、必要により組成物としての機能を損なわない範囲で、砂、スラグ等のその他の物質を配合することも可能である。

本発明の脱窒用組成物中の硫黄と炭酸カルシウムの割合は、硫黄がバインダー又はマトリックスとして、ある程度の強度を有する固体を与える範囲であれば制限はないが、好ましくは硫黄と炭酸カルシウムの重量比は、 $3:1 \sim 1:3$ 、より好ましくは $2:1 \sim 1:2$ である。硫黄と炭酸カルシウムは共に、栄養源となり、徐々に減少していくので、両者のバランスが大きいくずれる割合とすることは不利である。微細孔隙を有する物質やその他の物質を含ませる場合も、硫黄の量は全体の $25\% \sim 75\%$ 、好ましくは $33\% \sim 67\%$ の範囲とすることがよい。また、より好ましくは、硫黄10重量部に対し、炭酸カルシウム又はこれを主成分とする物質を10～15重量部、微細孔隙を有する物質を1～3重量部の範囲である。また、微細孔隙を有する物質として陽イオン交換性物質を含ませる場合、ゼオライトは炭酸カルシウムの $5 \sim 20\%$ 程度、好ましくは 10% 程度置換することがよく、ベントナイトは炭酸カルシウムの $1 \sim 5\%$ 程度、好ましくは 2% 程度置換することがよい。

本発明の脱窒用組成物の形状には格別の制限はないが、脱窒処理すべき

原水や排水との接触面積を高めるため、脱窒用組成物自体が流出してしまうのを防止するため、ある程度の大きさがあって、表面積が可及的に大きいものであることが有利である。したがって、塊状、粒状、成形物等の形状が好ましく挙げられる。ここで、成形物とは板状、棒状、ハニカム状等一定の型を有するものをいう。塊状にした場合、粒径 1~3mm、粒径 3~5mm のものに対し、粒径 0.25~1mm のものが最も速効性に優れるが、粒形が小さいと閉塞や流出損失の増大等があるので、使用態様により好適な大きさは異なる。工業的に長期間使用するためには、平均粒径が 2~50mm 程度が適当であるが、平均粒形が 100mm を越えないことが有利である。

本発明の脱窒用組成物の製造方法は、硫黄と、炭酸カルシウム又は炭酸カルシウム主成分とする物質と、更に微細孔隙を有する物質を使用する場合は、これを混合したのちに、硫黄を 112~180℃、好ましくは 112~125℃ 程度の温度で加熱熔融し、これを水中に投入するなどして急冷固化し、その固化物を破碎又は造粒することなどにより得られる。その硫黄を加熱熔融することに代えて、予め液状化された硫黄を用いることもできる。すなわち、硫黄を熔融したのち、炭酸カルシウムや微細孔隙を有する物質やその他必要により加えられる物質を加えて、混合し、これを急冷固化して製造することもできる。この際、前記したように炭酸カルシウムや微細孔隙を有する物質やその他必要により加えられる物質は、粉末状又は粒状であることが望ましい。ここで、使用する炭酸カルシウムは空気透過法による比表面積で 2000~5000cm²/g、好ましくは 2500~4000cm²/g であることがよいが、炭酸カルシウムを多量に含ませる場合は、粒径を大きくすることが有利であり、5mm 程度の径とすれば、硫黄の約 3 倍量程度まで

含ませることができる。

微生物の活性を高めることに関しては、炭酸カルシウムの粒径は細かい程よいが、空気透過法による比表面積で $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上であると、嵩比重が軽くなって中性 pH の維持に必要な量の炭酸カルシウムを共存させることが困難となる。これが $2500\sim 4000\text{cm}^2/\text{g}$ のものであると、重量比約 1:1 で良好な粒状物又は塊状物が得られると共に、炭酸カルシウムと硫黄との十分な共存性が得られる。炭酸カルシウムと硫黄の割合は、硫黄 100 重量部に対し炭酸カルシウム 30～300 程度、好ましくは 100～150 重量部程度、より好ましくは 100～120 重量部程度、更に好ましくは等量程度がよい。炭酸カルシウムが少ないと中和反応に必要な炭酸カルシウムが不足し、多いと硫黄のバインダーとしての能力が不足し、安定で強固な固体を得ることが困難になる。

微細孔隙を有する物質を配合する場合、硫黄 10 重量部に対し、炭酸カルシウム 10～15 重量部と、微細孔隙を有する物質 1～3 重量部を混合し、硫黄を熔融させ、均一に分散させ、これを急冷固化することがよい。

急冷固化したのちは、これを破碎して、塊状物や粒状物としたり、更に成形して成形物とする。破碎することにより、表面が更新され、硫黄層以外の面が多く現れ、脱窒材としての性能が高まる。

この発明の固化物は通常の方法で破碎又は造粒できるため、プレス等の特殊な造粒工程を必要としない。また、この発明の固化物は目的粒径に破碎することにより破断面全体が微生物の活性に対して有効に働き、且つ、未使用時には空気中の酸素による酸化を受け難く保存性に優れる。

本発明の脱窒用材料は、本発明の脱窒用組成物と鉱物繊維とからなる。脱窒用組成物と混合する鉱物繊維としては、例えばロックウール、グラス

ウール、セラミックウール、炭素繊維などの1種又は2種以上が挙げられるが、好ましくは安価なロックウールである。ロックウールは、粒状製品に加工しやすく、保水性に優れ、空隙が微生物等の繁殖に適しており、また塩基性の化学組成のため強酸性排水をも中和する機能を有する。

このロックウールは、高炉スラグ、電気炉スラグ等の各種冶金スラグや、玄武岩、輝緑岩等の天然岩石や、あるいはこれらの混合物を、電気炉やキューボラなどで熔融し、これを遠心力及び／又は加圧気体で製綿して得られるものである。ロックウールは、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 を主成分とし、他に MgO 、 Fe_2O_3 などを含有する。粒状ロックウールは、ロックウールを粒化機などにより粒状に加工したものであり、粒径が1～50 mm程度、好ましくは5～20 mm程度のものがよい。また、ロックウールに樹脂バインダーを添加しボード状等に成形したものを裁断又は破碎したもの、粒状ロックウールにセメント等の無機水硬性バインダーを添加し固化したものも使用できる。この粒状ロックウールは、そのまま脱窒用組成物と混合してもよいが、必要に応じて分級操作などで粒度をそろえたものを用いてもよい。

脱窒用組成物と鉬物繊維の混合は、破碎等により所望の形状と大きさにされた脱窒用組成物と鉬物繊維とを公知の混合機、例えばドラムミキサー、リボンミキサーなどを用いて攪拌混合すればよい。脱窒用組成物と鉬物繊維の混合割合は、脱窒用組成物100重量部に対し鉬物繊維5重量部以上、好ましくは10～500重量部程度である。鉬物繊維が少ないと、脱窒用材料の保水能力が低く、渴水時に水面から出た脱窒用組成物が乾燥する。

このように、鉬物繊維を混合すると、渴水時においても脱窒用材料の保水性が維持される。すなわち、水中の鉬物繊維から水面上の鉬物繊維へ毛

管現象により水が吸い上げられ、渾濁時でも水面上に出た脱窒用組成物を含む脱窒用材料が乾燥せず、硫黄酸化細菌が死滅することがない。そして、水面上に出た脱窒活性化材においても吸い上げられた排水の脱窒が行われる。

特に、ロックウールは、Mn、Zn、Cu、Mo、Fe、B 等のミネラル成分に富み、これが溶出して硫黄酸化細菌を活性化する効果がある。また、大きな空隙を有する鉱物繊維は、その空隙がアンモニア酸化菌、原生動物等の有機物分解生物など他の微生物を繁殖させるのに好適である。

このようにして得られる脱窒用組成物及びこれを含む脱窒用材料は硝酸性窒素に係る水質浄化に適し、高濃度の硝酸性窒素の除去にも優れ、また、処理水 pH が強酸性になることもない。

それは、本発明の脱窒用組成物は炭酸カルシウムと硫黄とが同一の粒内に共存していることによる。そして、微細孔隙を有する物質も共存すれば、硫黄酸化細菌の担体あるいは住み処、菌体定着、増殖の場としての微細孔隙を同時に与えることによるともなることによる。また、炭酸カルシウムと硫黄とが栄養源となるため、栄養源としての硫黄、菌体合成に必要な炭素を外部より供給する必要がなく、硫黄酸化細菌の活動域がほぼ中性 pH で、微生物活性が高く維持される。このような組成により、測定される pH もほぼ中性でイオンバランスもよいことから脱窒能が飛躍的に向上し、例えば停滞水中の 150ppm を超える高濃度の硝酸性窒素も確実に脱窒させることができ、水質環境の改善に大きく寄与できる。

これを、図 1 で説明すると炭酸カルシウム (CaCO_3) は、硫黄 (S) 中に分散して存在している。微細孔隙を有する物質も硫黄 (S) 中に分散して存在している。硫黄酸化細菌は脱窒用組成物の表面付近だけでなく、微細孔隙

を有する物質内部を住み処とし、脱窒用組成物の表面付近を主な活動域とする。そして、処理水と接触するこの活動域は、ほぼ中性である。

これに対し、図2で示すような炭酸カルシウムと硫黄をそれぞれ単独粒のまま混合する方法では、処理後の処理水で測定されるpHは一見中性であり、得られるイオンバランスも一見良好ではあるが、硫黄酸化細菌の活動域である硫黄(S)粒の表面付近は酸性となり微生物活性が低下する。また、炭酸カルシウム(CaCO_3)粒の表面付近はアルカリ性となる。

そして、本発明の脱窒用組成物は限界流速を除く全ての流速において規模を問わず安定した脱窒能を発揮することができる。更には、生成する硫酸の中和に十分な反応性を有する炭酸カルシウムの共存量が得られており、アルカリ、酸のいずれにも傾かず、水域への影響が小さい。更に、その陽イオン交換容量を有する物質の添加により、アンモニア性窒素が吸着でき、また、別途に吸着したカルシウムイオンによりマイナスにチャージした微生物の保持を図ることができる。また、含まれる炭酸カルシウムの一部がリン酸を付着させ、それを植物に利用させることができる。例えば、本発明の脱窒用組成物を培地としてキショウブを用いて水質浄化を促進することができる。

本発明の脱窒用組成物及び脱窒用材料は、硝酸性窒素を含む排水等の処理に使用可能である。例えば、工場排水、都市下水排水、農場暗渠排水等の農業排水等の処理に使用される。使用態様としては、これを籠又は網に入れて排水等に浸漬する方法、カラムに充填してそこに排水を流して使用する方法、タンクに分散させて排水と接触させて使用する方法などがあるが、暗渠排水等の排水の流水路に浸漬して、長期間使用する方法が有利である。農業排水等の比較的低濃度の排水であれば、数年間の連続使用も可

能である。

(図面の簡単な説明)

図 1 は、本発明の脱窒用組成物の表面及び内部構造を模式的に示す説明図である。図 2 は、炭酸カルシウム粒と硫黄粒を混合しただけの脱窒用混合物の表面及び内部構造を模式的に示す説明図である。

(発明を実施するための最良の形態)

実施例 1

炭酸カルシウム粉（比表面積 $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）10 重量部と硫黄 10 重量部とをバットに入れ、これを約 120°C に加熱して硫黄を熔融させ、攪拌し、均一に混合した。次いで、これを多量の常温の水中に投入して、急冷して、固化し、これを破碎して、粒子径が $5\sim 10\text{mm}$ 程度の脱窒用組成物（本発明品 4）を作製した。

実施例 2 及び比較例 1

炭酸カルシウム粉（比表面積 $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）10 重量部と硫黄 10 重量部及び初殻燐炭 3 重量部とを用いて、実施例 1 と同様にして脱窒用組成物（本発明品 1）を作製した。

また、炭酸カルシウム粉（比表面積 $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）10 重量部と硫黄 10 重量部及び初殻燐炭 1 重量部と珪藻土 1 重量部とを用いて、実施例 1 と同様にして脱窒用組成物（本発明品 2）を作製した。

更に、炭酸カルシウム粉（比表面積 $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）10 重量部と硫黄 10 重量部及び珪藻土 2 重量部とを用いて、実施例 1 と同様にして脱窒用組成物（本発明品 3）を作製した。

また、比較例として粒子径 5～10mm 程度の硫黄粒 10 重量部と炭酸カルシウム粒 10 重量部とを混合しただけの材料（比較品 1）を作製した。

実施例 3

実施例 1～2 及び比較例で得た本発明品 1～4 又は比較品 1 を試料とし、これと試験水をフラスコに入れて、平均水温を 20° C で、バッチ試験による脱窒処理した。試験水は、原水に埼玉県深谷市内の暗渠水路より採取した河川底質（硫黄酸化細菌を含む）を 1wt% を添加してなるものであり、原水としては硝酸性窒素濃度 150mg/l の水溶液（ KNO_3 水溶液）を使用した。また、比較のため、試料を使用することなく、原水に河川底質を加えただけの試験水について同様の試験を行った。

このバッチ試験による硝酸性窒素濃度（mg/l）の減少推移を、表 1 に示す。本発明品はいずれも高濃度の硝酸性窒素の除去に優れることが確認できた。

表 1

試料	開始日	5 日後	10 日後	15 日後	20 日後	30 日後
本発明品 1	175	111	68	45	14	8
本発明品 2	175	111	75	52	18	10
本発明品 3	175	111	79	52	19	8
本発明品 4	175	122	93	77	29	20
比較品 1	175	122	122	131	80	82
なし	175	173	172	172	172	172

また、系内の pH の変化を測定したところ、表 2 に示す通りであり、本発明品では処理水 pH が強酸性になることがないことも確認できた。

表 2

試料	5 日後	10 日後	15 日後	20 日後	30 日後
本発明品 1	6.7	6.7	6.6	6.6	6.5
本発明品 2	6.6	6.5	6.6	6.5	6.5
本発明品 3	6.8	6.8	6.9	6.6	6.5
本発明品 4	6.8	6.7	6.7	6.6	6.6
比較品 1	6.8	6.7	6.7	6.6	6.5
なし	6.7	6.0	4.5	4.9	4.3

また、脱窒開始 20 日後の硫酸イオンとカルシウムイオンの濃度(mg/l)を測定したところ、表 3 に示す通りであった。

表 3

	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺
本発明品 1	503	523
本発明品 4	495	520
比較例 1	480	540

実施例 4

硫黄粉末を 120℃で熔融させたのち、石灰粉末を重量比で 1:1 で均一に混合し、これを急冷、粉碎して粒子径を 5~20mm 程度とした脱窒用組成物（本発明品 5）を作製した。実験プラントに、これを 80kg（0.94 m³）充填して、pH 6.8~8.0、SS 0~3mg/l、NH₄-N 0.01mg/l 以下、NO₃-N 60~93mg/l、SO₄²⁻-S 22~37mg/l、Ca²⁺ 90~132mg/l の農場暗渠排水を流し、その処理を行った。なお、実験開始の前に、微生物源として現地土壌 100 g を Taylor 培地にて培養したものを、暗渠排水にて湛水し 8 日間馴養した。

負荷速度（1 日当たりの原水量/脱窒用組成物充填量）を 0.5~10 に調整して実験を行ったところ、1 日当たり約 2 倍量までの負荷速度では、原水

濃度に対し 99%以上の除去率が得られ、処理水の性状は pH6.8~7.3、SS 0mg/l、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 0.4~1.4mg/l、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ 184~214mg/l、 Ca^{2+} 170~230mg/l であった。このときの最大脱窒速度は、1日、1t 当たり、窒素として 207g であった。また、約 6 ヶ月の試験期間中はチャンネリングや気泡抜けがなく、安定した運転が可能であった。

実施例 5

粉末硫黄を 150℃に加熱して熔融した後、重質炭酸カルシウム (T-200 株式会社ニッチツ製 プレーン比表面積 2800 cm^2) を重量比で 1:1 の割合で均一に混合し、冷水で急冷固化し、これを粒径 5~20 mm 程度に破碎して脱窒用組成物を作製した。

次いで、この脱窒用組成物 100 重量部に対し、粒状ロックウール (エスファイバー粒状綿 新日化ロックウール株式会社製 平均粒径 3.0 mm) 20 重量部をリボンミキサーに装入し、脱窒用材料を製造した。

純水中に硝酸性窒素 150 mg/l を添加した人工排水 1000ml に、市販の硫黄酸化細菌 (DSM 807) 培養液を 50 ml 添加した原水を対象とし、バッチ試験により脱窒処理を行った。

脱窒試験は、脱窒用材料 300g の入ったガラス容器に上記の原水 150ml を入れ、平均水温 20℃に 7 日間保持した。この時の硝酸性窒素の脱窒率を測定したところ、100%であった。その後、一部原水の水面上に出ていた脱窒用材料も浸るように上記の原水量を 1000ml に増やし、更に 7 日間脱窒試験を行い、合計で 14 日目の脱窒率を測定したところ、脱窒率は 100%であった。

実施例 6

脱窒用組成物の作製の際に、初殻燐炭 10 重量部を添加した以外は実施

例 5 と同様にして脱窒用材料を製造し、実施例 5 と同様にして脱窒試験を行ったところ、7 日後の脱窒率は 100 % であり、原水量を増加した 7 日後、すなわち合計で 14 日後の脱窒率は 100 % であった。

上記実施例から明らかなように、脱窒用組成物に粒状ロックウールを混合して脱窒用材料とした場合には、その一部が原水水面より上に出ていても硫黄酸化細菌の脱窒活性を低下させることなく、全体としての脱窒率の低下を防止できる。

(産業上の利用の可能性)

本発明の微生物により硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物は、炭酸カルシウムと硫黄とが共存するため、硝酸性窒素の除去率に優れ、微生物の必須栄養源を供給する必要がなく、反応前、反応後の系内バランスを良好に保て、微生物培養の基質として直接用いることができる。更には、生成する硫酸の中和に十分な反応性を有する炭酸カルシウムの共存量が得られており、アルカリ・酸のいずれにも傾かず、水域への影響が小さく、各種の硝酸性の窒素を含有する排水処理に適用できる。また、本発明の微細孔隙を有する物質を共存させた脱窒用組成物に依れば、炭酸カルシウムを主成分とする物質と硫黄とを主要組成に、多肥地帯の耕地暗渠排水等の高濃度の硝酸性窒素の除去にも優れ、硫黄酸化細菌の栄養源である硫黄は必要に応じ菌体により酸化され、菌体合成に必要である炭素も共存しているため菌の増殖がスムーズに行われると同時に、微細孔隙が菌体定着の場となるので脱窒が効率良く行われる。更に、pH バランスが良好で、系内において pH 値は 6.5 ~ 7.5 に保たれる。また、本発明の脱窒用材料によれば、渇水時においても保水性が維持され、水面上に出た硝酸性窒素脱

窒基質が乾燥せず、硫黄酸化細菌が死滅することがない。また、鉱物繊維に含まれるミネラル成分が硫黄酸化細菌を活性化する効果がある。

本発明の脱窒用組成物の製造方法に依れば、短時間で効率よく、しかも低コストで製造することができる。

請求の範囲

- (1) 炭酸カルシウムの粒子が硫黄中に分散されてなることを特徴とする微生物により硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物。
- (2) 炭酸カルシウムと陽イオン交換容量を有する物質の粒子が硫黄中に分散されてなる請求項1記載の脱窒用組成物。
- (3) 炭酸カルシウムと微細孔隙を有する物質の粒子が硫黄中に分散されてなる請求項1記載の脱窒用組成物。
- (4) 硫黄と炭酸カルシウムとの重量比が1 : 0.3 ~ 1 : 3である請求項1 ~ 3のいずれかに記載の脱窒用組成物。
- (5) 硫黄10重量部に対し、炭酸カルシウムを10~15重量部と微細孔隙を有する物質を1~3重量部共存させた請求項3に記載の脱窒用組成物。
- (6) 硫黄が不定形硫黄である請求項1 ~ 5のいずれかに記載の脱窒用組成物。
- (7) 脱窒用組成物の形状が、粒状、塊状又は成形物である請求項1に記載の脱窒用組成物。
- (8) 請求項1 ~ 7のいずれかに記載の脱窒用組成物と鉱物繊維を混合してなる脱窒用材料。
- (9) 鉱物繊維がロックウールである請求項8記載の脱窒用材料。
- (10) 炭酸カルシウムの粉末と硫黄を加熱熔融して、液状の硫黄中に炭酸カルシウムの粉末を分散させ、これを急冷固化することを特徴とする微生物により硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物の製造方法。
- (11) 硫黄10重量部に対し、炭酸カルシウムの粉末10~15重量部と微細孔隙を有する物質の粉末1~3重量部を混合し、硫黄を熔融させ、液状

の硫黄中に炭酸カルシウム及び微細孔隙を有する物質の粉末を分散させ、これを急冷固化する請求項 10 に記載の脱窒用組成物の製造方法。

(12) 炭酸カルシウムの粉末が、空気透過法による比表面積で 2,000 ~ 5,000 cm²/g である請求項 10 又は 11 に記載の脱窒用組成物の製造方法。

(13) 微細孔隙を有する物質が、珪藻土のような鉱産物又は木炭のような炭素材料である請求項 11 に記載の脱窒用組成物の製造方法。

(14) 急冷固化したのち、破碎又は成形して、塊状、粒状又は成形物とする請求項 10 又は 11 に記載の脱窒用組成物の製造方法。

Fig.1

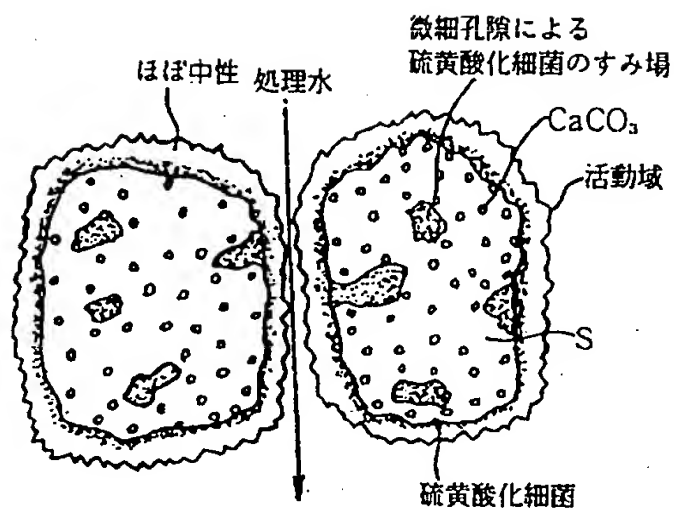
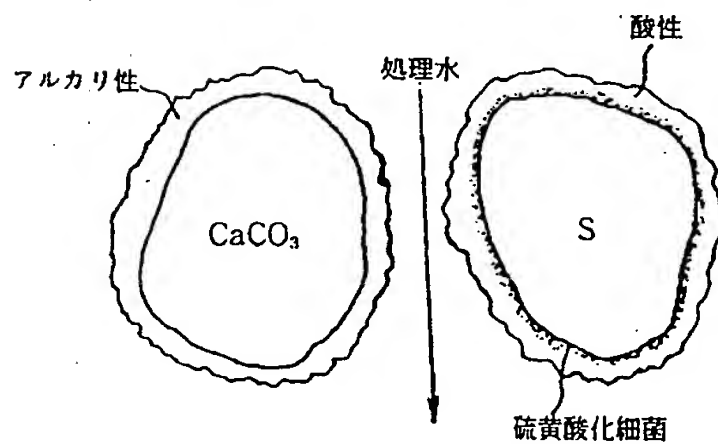


Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C02F3/34 , C02F3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C02F3/00-3/10 , C02F3/28-3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 53-90192, A (Ebara Infilco Co., Ltd.), 08 August, 1978 (08.08.78), Claims (Family: none)	1-14
A	JP, 1-31958, B (Ebara Infilco Co., Ltd.), 28 June, 1989 (28.06.89), Claims (Family: none)	1-14
A	JP, 4-9119, B (S. Hashimoto), 19 February, 1992 (19.02.92), Claims (Family: none)	1-14
A	P. Le Cloirec et al., "Total dissolved inorganic nitrogen removal with two coupled autotrophic biological nitrification and denitrification processes-laboratory studies", Aqua, 1990, Vol. 39, No. 1, pages 16-23	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 1999 (21.12.99)

Date of mailing of the international search report
28 December, 1999 (28.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05226

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C02F3/34, C02F3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C02F3/00-3/10, C02F3/28-3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1997
日本国登録実用新案公報	1994-1997
日本国実用新案登録公報	1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL, BIOSIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 53-90192, A, (荏原インフィルコ株式会社), 8.8月. 1978 (08.08.78), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 1-31958, B, (荏原インフィルコ株式会社), 28.6月. 1989 (28.06.89), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 4-9119, B, (橋本奨), 19.2月. 1992 (19.02.92), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 99

国際調査報告の発送日

28.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷口 博

印

4D

9630

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	P. Le Cloirec et al., Total dissolved inorganic nitrogen removal with two coupled autotrophic biological nitrification and denitrification processes-laboratory studies, Aqua, 1990, Vol. 39, No. 1, pages 16-23	1-14 -

37
Translation

PATENT COÖPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NTK99-1193	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05226	International filing date (day/month/year) 24 September 1999 (24.09.99)	Priority date (day/month/year) 25 September 1998 (25.09.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C02F 3/34, 3/10		
Applicant NITCHITSU CO, LTD.		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 April 2000 (17.04.00)	Date of completion of this report 23 May 2000 (23.05.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/05226

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The denitrifying composition which is for removing nitrate nitrogen using microorganisms and for which calcium carbonate particles are dispersed in sulfur is neither disclosed in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art.

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)


REC'D 09 JUN 2000

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 NTK99-1193	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 99/05226	国際出願日 (日.月.年) 24.09.99	優先日 (日.月.年) 25.09.98	
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ¹ C02F3/34 , C02F3/10			
出願人 (氏名又は名称) 株式会社ニッチツ			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.04.00	国際予備審査報告を作成した日 23.05.00		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4D	9630
	目代 博茂 	電話番号 03-3581-1101 内線 3421	

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、
 明細書 第 _____ ページ、
 明細書 第 _____ ページ、
 出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、
 請求の範囲 第 _____ 項、
 請求の範囲 第 _____ 項、
 請求の範囲 第 _____ 項、
 出願時に提出されたもの
 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、
 図面 第 _____ ページ/図、
 図面 第 _____ ページ/図、
 出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、
 出願時に提出されたもの
 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1 - 14 有
請求の範囲 無

進歩性(IS)

請求の範囲 1 - 14 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1 - 14 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

微生物により硝酸性窒素を除去するための脱窒用組成物において、炭酸カルシウムの粒子が硫黄中に分散されてなるものは、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、かつ、当業者にとって自明でもない。

EP



PC

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 NTK99-1193	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 99/05226	国際出願日 (日.月.年) 24.09.99	優先日 (日.月.年) 25.09.98	
出願人(氏名又は名称) 株式会社ニッチツ			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F3/34, C02F3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C02F3/00-3/10, C02F3/28-3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-1997
日本国登録実用新案公報	1994-1997
日本国実用新案登録公報	1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL, BIOSIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 53-90192, A, (荏原インフィルコ株式会社), 8.8月.1978(08.08.78), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 1-31958, B, (荏原インフィルコ株式会社), 28.6月.1989(28.06.89), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 4-9119, B, (橋本奨), 19.2月.1992(19.02.92), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.12.99

国際調査報告の発送日

28.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷口 博

4 D

9 6 3 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	P. Le Cloirec et al., Total dissolved inorganic nitrogen removal with two coupled autotrophic biological nitrification and denitrification processes-laboratory studies, Aqua, 1990, Vol. 39, No. 1, pages 16-23	1-14